PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

B41M 1/30, 5/36, C08L 55/02, 69/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/01446

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

16. Januar 1997 (16.01.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/02551

A1

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. Juni 1996 (13.06.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 23 086.8

26. Juni 1995 (26.06.95)

DE

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht

(DE). (72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EL SAYED, Aziz [DE/DE]; Saarlauterner Strasse 39, D-51375 Leverkusen (DE). GER-LING, Frank [DE/DE]; Buysstrasse 1, D-40223 Dusseldorf (DE). MESSINA, Salvatore [IT/DE]; Schmalstrasse 2. D-33378 Rheda-Wiedenbrück (DE). MAGERSTEDT, Herbert [DE/DE]; Hölderlinstrasse 16, D-47445 Moers (DE). IDEL, Karsten-Josef [DE/DE]; Am Schwarzkamp 38, D-47802 Krefeld (DE). OSTLINNING, Edgar [DE/DE]; Rembrandtstrasse 37, D-40237 Düsseldorf (DE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen

(74) Gemeinsamer Vertreter:

BAYER

AKTIENGE-

SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(54) Title: USE OF POLYMER MOLDING COMPOUNDS TO PRODUCE PARTIAL COLOR CHANGE USING LASER ENERGY TO GENERATE HIGH-CONTRAST OPTICAL INFORMATION

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYMERFORMMASSEN ZUR PARTIELLEN FARBLICHEN VERÄNDERUNG DURCH LASERENERGIE ZUR ERZEUGUNG VON OPTISCHEN INFORMATIONEN MIT HOHEN KONTRASTEN

(57) Abstract

The invention pertains to the use of polymer molding compounds composed of polymers selected from the group of polyamides, polyolefins, ABS-type graft polymer, polyacrylates, polymethacrylates or a mixture of polycarbonate, ABS-type graft polymer and optionally copolymer, carbon black, reinforcing materials, elastomer modifier, flame-protection additives and processing additives, to produce light or gray markings on a dark background using laser inscription, in particular to generate high-contrast optical information, for example letters, numbers, patterns and/or pictures, etc.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerformmassen aus Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polyamide, Polyolefine, Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ, Polyacrylate, Polymethacrylate oder einer Mischung aus Polycarbonat, Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ sowie gegebenenfalls Copolymerisat, Russ, Verstärkungsstoffe, Elastomermodifikator, Flammschutzadditive und Verarbeitungsadditiven zur Erzeugung von hellen oder grauen Zeichen auf dunklem Hintergrund mittels Laserbeschriftung, insbesondere zur Erzeugung von optischen Informationen, z.B. Buchstaben, Zahlen, Mustern und/oder Bildern usw. mit hohen Kontrasten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
ΑT	Osteneich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	. IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumānien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapor
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	
CM	Категин	LR	Liberia	SZ	Senegal Senegal
CN	China	LK	Litauen	TD	Swasiland Tachad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Togo
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Tadschikisten
DK	Dänemark	MD	Republik Moldan	UA	Trinidad und Tobago Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	
ES	Spanien	ML	Mali	US	Uganda
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Vereinigte Staaten von Amerika
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Usbekistan
GA	Gabon	MW	Malawi	¥N.	Vietnam

25

30

VERWENDUNG VON POLYMERFORMMASSEN ZUR PARTIELLEN FARBLICHEN VERANDERUNG DURCH LASERENERGIE ZUR ERZEUGUNG VON OPTISCHEN INFORMATIONEN MIT HOHEN KONTRASTEN

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerformmassen zur partiellen farblichen Veränderung durch Laserenergie, insbesondere zur Erzeugung von optischen Informationen, z.B. Buchstaben, Zahlen, Mustern und/oder Bildern usw. mit sehr guten Kontrasten.

Die Aufbringung von Mustern, Buchstaben, Zahlen und/oder Bildern mittels Laserstrahlenschreiber zur Kennzeichnung und Dekoration von Formteilen aus
Kunststoffen gewinnt in zunehmendem Maße an Bedeutung. Neben der Wirtschaftlichkeit gegenüber herkömmlichen Beschriftungsverfahren bietet die Laserbeschriftung hohe Flexibilität hinsichtlich Schriftart, Schriftgröße und Schriftdesign,
unabhängig von der Lotgröße. Das Markieren von elektrischen/elektronischen
Bauelementen, Tastenkappen, Gehäusen und Ausweiskarten ist eine klassische Anwendung für Laserbeschriftung.

Folgende Möglichkeiten zur Kennzeichnung von Kunststoffen mittels Laserbeschriftung sind bekannt.

Dunkle Zeichen auf hellem Hintergrund

Eine Polymermatrix wird mit hellen Färbemitteln - Pigmenten oder Farbstoffen - eingefärbt. Bei der Laserbeschriftung wird durch Absorption der Laserenergie die Polymermatrix/das Färbemittel partiell carbonisiert. Dabei entsteht eine dunkle Verfärbung der hellen Polymermatrix. Dieses Verhalten ist auf Polymere, die zum Carbonisieren neigen, beschränkt.

Die hierdurch erreichbaren Kontrastverhältnisse reichen für viele Einsatzgebiete nicht aus. Die Zugabe von Färbemitteln, die durch Absorption der Laserenergie ihre Farbe ändern, wird in EP-A 0 190 997 beschrieben. So wird z.B. Polybutylenterephthalat mit Eisenoxid rot gefärbt. Bei der Laserbeschriftung entstehen dunkle Zeichen auf rotem Hintergrund. Das Kontrastverhältnis hat sich als nicht ausreichend erwiesen.

20

Helle Zeichen auf dunklem Hintergrund

Für diese Art der Beschriftung haben sich Polymere, Färbemittel oder Additive, die durch Absorption der Laserenergie zum Schäumen neigen, bewährt. Durch das Aufschäumen entstehen helle Schriften auf dunklem Untergrund. Die erreichbaren Kontrastverhältnisse sind für viele Einsatzgebiete nicht ausreichend.

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerformmassen, die bei Absorption der Laserenergie helle Zeichen auf dunklem Hintergrund mit sehr hohem Kontrastverhältnis ergeben.

- Überraschend wurde gefunden, daß durch die Verwendung von sehr fein verteiltem Ruß in der Polymermatrix helle Zeichen auf dunklem Hintergrund durch Absorption der Laserenergie erreicht werden können. Durch Veränderung der Laserenergie können verschiedene Graustufen erhalten werden.
- Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Polymerformmassen bestehend aus:
 - A) 99,97 bis 50, vorzugsweise 99,97 bis 70 Gew.-Teile Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polyamide. Polyolefine, Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ, Polyacrylate, Polymethacrylate oder einer Mischung aus Polycarbonat, Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ sowie gegebenenfalls Copolymerisat,
 - B) 0,03 bis 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,3 Gew.-Teile Ruß,
 - C) 0 bis 50 Gew.-Teile Verstärkungsstoffe,
 - D) 0 bis 20 Gew.-Teile Elastomermodifikator,
- 25 E) 0 bis 55 Gew.-Teile Flammschutzadditive und
 - F) 0 bis 2 Gew.-Teile Verarbeitungsadditiven

zur Erzeugung von hellen oder grauen Zeichen auf dunklem Hintergrund mittels Laserstrahlenschreiber.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der gefärbten Polymere zur Herstellung von Formgegenständen, die mittels Laserstrahlenschreiber

10

beschriftet, gekennzeichnet oder mit bildlichen Darstellungen versehen werden können.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerformmassen kann auf handelsüblichen Einwellen- und Zweiwellenextrudern erfolgen. Die Dosierung des Rußes erfolgt als Farbkonzentrat. Zur Herstellung der Formteile können handelsübliche Spritzgießmaschinen verwendet werden.

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische Polyamide sind im allgemeinen aliphatische Polyamide oder Polyamide mit überwiegend aliphatischem Anteil. Bevorzugt sind Polyamid 6 oder Polyamid 66 oder Copolyamide von Polyamid 6 mit Diaminen (bevorzugt C_4 - C_{16} -, insbesondere C_4 - C_8 -Alkylendiaminen) und Dicarbonsäuren (bevorzugt C_4 - C_{12} -, insbesondere C_4 - C_8 -Alkylendicarbonsäuren) oder Polyamid 66 mit einem Comonomerenanteil von höchstens 20 Gew.-%.

Erfindungsgemäße Polyolefine sind Polymere von aliphatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen oder Isobutylen, die nach üblichen Verfahren, z.B. Radikalpolymerisation, erhalten werden und mittlere Gewichtsmittel-Molekulargewichte Mw (gemessen nach gelchromatographischen Methoden) zwischen 5 000 und 3 000 000 haben. Es ist sowohl Hochdruckpolyolefin als auch Niederdruckpolyolefin brauchbar. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe können auch mit anderen Vinylmonomeren wie z.B. Vinylacetat, Acrylsäure oder Acrylsäureester in bekannter Weise copolymerisiert sein, wobei der Anteil an Vinylmonomeren maximal 30 Gew.-%, vorzugsweise bis 25 Gew.-% beträgt. Bevorzugt sind Polyethylen und Polypropylen.

Als Polymere von Alkylestern der (Meth)acrylsäure werden vorzugsweise solche eines C₁-C₁₈-Alkylesters der (Meth)acrylsäure eingesetzt.

Als Ester der Acrylsäure werden im allgemeinen die C₁-C₁₈-Alkylester wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Lauryl- oder Stearylacrylat, bevorzugt Methylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren, eingesetzt.

Als Ester der Methacrylsäure werden im allgemeinen die C₁-C₁₈-Alkylester wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-,

20

Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Lauryl- oder Stearylacrylat, bevorzugt Methylmethacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren eingesetzt.

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate in Mischung mit Pfropfpolymerisat und gegebenenfalls Copolymerisat sind solche auf Basis der Diphenole der Formel I

worin A eine Einfachbindung, C_1 - C_5 -Alkylen, C_2 - C_5 -Alkyliden, C_5 - C_6 -Cycloalkyliden, -S- oder -SO₂- ist.

Geeignete Diphenole der Formel (I) sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan oder 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (I) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Die Diphenole der Formel (I) sind entweder literaturbekannt oder nach literaturbekanntem Verfahren herstellbar.

Die Herstellung der erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate ist literaturbekannt und kann beispielsweise mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach den Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Monophenole wie Phenol selbst, p-Kresol, p-tert.-Butylphenol und p-Isooctylphenol.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmolekulargewichte (Mw, gemessen beispielsweise durch Ultrazentrifugation oder durch Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

25

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen, mit drei oder mehr als dreiphenolischen OH-Gruppen.

Als Pfropfpolymerisate vom ABS-Typ allein oder in Mischung mit Polycarbonat kommen infrage:

- 10 Pfropfpolymerisate einer Mischung aus
 - K.1.1 50 bis 95, vorzugsweise 60 bis 90, Gew.-Teilen Styrol, α-Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituiertem Styrol, C₁-C₈-Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, insbesondere Methacrylat, oder Mischungen dieser Verbindungen und
- K.1.2 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40, Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril C₁-C₈-Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, insbesondere Methacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-alkylbzw. phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf
- 20 K.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70, Gew.-Teilen Polymerisat auf Dien-Basis mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C.

Bevorzugte Pfropfgrundlagen sind Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke. Die Pfropfgrundlage ist teilchenförmig und hat in der Regel einen mittleren Teilchendurchmesser (d_{50}) von 0,05 bis 5 μ m, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 μ m.

Die Pfropfgrundlage kann neben Butadien bis zu 50 Gew.-% Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester

10

und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pfropfgrundlage besteht aus reinem Polybutadien.

Bevorzugte Pfropfpolymerisate sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth-)Acrylsäurealkylestern gepfropfte Grundlagen K.2 wie Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate, d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

Die mittlere Teilchengröße d₅₀ ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Bei einer Mischung aus Polycarbonat, Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ und gegebenenfalls Copolymerisat werden vorzugsweise 50 bis 96,5, insbesondere 60 bis 96 Gew.-Teile Polycarbonat, bis zu 25 Gew.-Teilen, insbesondere 3 bis 15 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ und gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-Teilen, insbesondere bis zu 20 Gew.-Teile Copolymerisat aus

50 bis 95 Gew.-% Styrol, α-Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methyl-25 methacrylat oder Mischung daraus, und

50 bis 5 Gew.-% (Meth)Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Mischungen daraus eingesetzt.

15

25

Als Ruß B) der erfindungsgemäß verwendeten Formmassen eignen sich sehr fein verteilte Ruße. Der Ruß kann als reiner Ruß (Teilchengröße 13 bis 20 nm), in Perlenformen oder als Konzentrat wie z.B. in Microlen Schwarz B[®] der Fa. Ciba Geigy (Basel), eingesetzt werden.

Als Verstärkung C) der erfindungsgemäß verwendeten Formmassen werden bis zu 50 Gew.-% handelsübliche Glasfasern und/oder Mineralfasern und/oder mineralische Füllstoffe wie Kaolin, Wollastonit, Talkum oder Kreide verwendet.

Als Elastomermodifikator D) gemäß dieser Erfindung werden bis zu 20 Gew.-% handelsübliche EP(D)M-Kautschuke, Pfropfkautschuke auf Basis Butadien Styrol Acrylnitril (s. o.), Acrylatkautschuke, Polyurethane oder EVA.Copolymere mit oder ohne funktionelle Kopplungsgruppen verwendet.

Als Flammschutzadditive E) werden bis zu 55 Gew.-% handelsübliche organische Verbindungen oder Halogenverbindungen mit Synergisten oder handelsübliche organische Stickstoffverbindungen oder organisch/anorganische Phosphorverbindungen verwendet (z.B. EP-A 345 522, DE-OS 43 28 656). Auch mineralische Flammschutzadditive wie Mg-Hydroxid oder Ca-Mg-Carbonat-Hydrat können eingesetzt werden.

Die Verarbeitungsadditive E) bestehen aus bis zu 2 Gew.-% handelsüblichen Gleitmitteln, Stabilisatoren, Entformungsmitteln und Nukleierungsmitteln.

Als Energiequellen können handelsübliche Lasersysteme, bevorzugt Nd-YAG-Festkörper, verwendet werden. Die Wellenlänge kann zwischen 193 nm und 10600 nm, bevorzugt 1064 nm, liegen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Formmassen können zur Aufbringung von optischen Informationen in Form von Mustern, Graphiken, Zahlen, Buchstaben, Schriftzeichen, Bildern (z.B. Passbildern, Portraits, Fotos) usw. mittels Laserenergie, z.B. durch Laserstrahlenschreiber eingesetzt werden.

So können z.B. fotographische Abbildungen auf die erfindungsgemäß verwendeten Formmassen übertragen werden.

<u>Beispiele</u>

Folgende Produkte wurden in den Beispielen verwendet:

Polyamid 6 = Durethan B 31SK® der Bayer AG

Polyamid 6 glasfaserverstärkt (30 %) = Durethan BKV 30 H® der Bayer AG

Polyamid 6 glasfaserverstärkt (30 %) schlagzähmod. = Durethan BKV 130[®] der Bayer AG

Polyamid 6 glasfaserverstärkt (30 %) mit reduzierter Wasseraufnahme = Durethan RM KU 2-2501® der Bayer AG

Polyamid 6 glasfaser- und glaskugelverstärkt = Durethan BG 30 X[®] der Bayer AG

Teilaromat. Polyamid = Durethan T 40[®] der Bayer AG

ABS = Novodur P2H® der Bayer AG

ABS + Polycarbonat flammgeschützt = Bayblend FR 90®

PMMA = Plexiglas 7N® der Fa. Röhm GmbH Darmstadt

Ruß Microlen Schwarz B®/Ciba Geigy

- Die Farbstoffe wurden mit dem Granulat vorgemischt und über einen Zweiwellenschneckenkneter extrudiert und granuliert. Das erhaltene Granulat wurde auf einer Arburg-Spritzgießmaschine zu Platten verspritzt und mit einem FOBALLAS ND-YAG-Laser beschriftet.
- Je nach Intensität der Laserstrahlenenergie werden weiße oder graue Zeichen auf schwarzem Hintergrund erzeugt. Alle Schriftzeichen und Symbole zeichnen sich durch sehr gute Kontraste mit unterschiedlichen Graustufungen aus.

Tabelle 1

	7						
Bsp.		1	2	3	4-	5	6
Durethan B 31 SK		99,8		1 -	1	1	
Durethan T 40	%		99,8		1	 	
Novodur P 2H	%			99,8	 		-
Bayblend FR 90	%			1	98,8	 	
Plexiglas 7N	%					99,8	
Hostalen PP	%		†			 	99,8
Microlen Schwarz B	%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Kontrast		sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut

Tabelle 2

Bsp.		7	8	9	10
Durethan BKV 30 H		99,7			
Durethan BKV 130	%		99,6		
Durethan RM 2501	%			99,8	
Durethan BG 30 X	%				99,7
Microlen Schwarz B*	%	0,3	0,4	0,2	0,3
Kontrast		sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut

^{* 50 %}iges Konzentrat

10

Patentansprüche

- Verwendung von Polymerformmassen aus
 - A) 99,97 bis 50 Gew.-Teile Polymer, ausgewählt aus der Gruppe der Polyamide, Polyolefine, Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ, Polyacrylate, Polymethacrylate oder einer Mischung aus Polycarbonat, Pfropfpolymerisat vom ABS-Typ sowie gegebenenfalls Copolymerisat,
 - B) 0,03 bis 0,5 Gew.-Teile Ruß,
 - C) 0 bis 50 Gew.-Teile Verstärkungsstoffe,
 - D) 0 bis 20 Gew.-Teile Elastomermodifikator,
 - E) 0 bis 55 Gew.-Teile Flammschutzadditive und
 - F) 0 bis 2 Gew.-Teile Verarbeitungsadditiven

zur Erzeugung von heller oder grauen Zeichen auf dunklen Hintergrund mittels Laserbeschriftung.

- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polymere Polyamide enthalten.
 - 3. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei 0,03 bis 3 Gew.-Teile Ruß eingesetzt werden.
- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als
 Verstärkungsstoffe 0 bis 50 Gew.-Teile Glasfasern, Mineralfasern oder mineralische Füllstoffe enthalten.
 - Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Elastomermodifikator 0 bis 40 Gew.-Teile EPM, EPDM, Acrylatkautschuke oder EVA-Copolymere enthalten.
- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flammschutzmittel 0 bis 55 Gew.-Teile handelsübliche Flammschutzadditive auf
 Basis organischer Halogen-, Stickstoff-, Phosphorverbindungen, oder MgHydroxid, oder Ca-Mg-Carbonat-Hydrat enthalten.

- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verarbeitungsadditive 0 bis 2 % Gleitmittel, Stabilisatoren, Entformungsmittel und Nukleierungsmittel enthalten.
- 8. Verwendung nach Anspruch 1 zur Aufbringung von optischen Informationen mittels Laserenergie.
 - 9. Bilder gemäß Anspruch 1 und 8.
 - 10. Passbild, Portrait, Foto übertragen gemäß Anspruch 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

piicauon No.
P 96/02551
the fields searched
terms used)
terms used)
1
Relevant to claim No.
1 10
1-10
1–10
1-10
smooni filing date or priority
aversion
ciained investion cannot be sed to involve an investive
signed invention cannot be sep when the document is
CUMERIA, SUCH COMBINATION
smily
smily
amily in report
amily in report

Form PCT/ISA/210 (second sneet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

05/09/96

PCT/EP 96/02551

Patent document cited in search report		Publication date			Publication date	
EP-A1-	0572178	01/12/93	JP-A- US-A-	5331373 5373039	14/12/93 13/12/94	
P-A2-	0345522	13/12/89	DE-A- JP-A- US-A-	3819081 2032154 5061745	07/12/89 01/02/90 29/10/91	
P-A1-	0708147	24/04/96	JP-A-	8120133	14/05/96	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. ionales Aktenzeichen PCT/EP 96/02551

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: B41M 1/30, B41M 5/36, C08L 55/02, C08L 69/00
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: B41M, CO8L

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

DIALOG WPI, CLAIMS, CA, JAPIO

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

	THOUSENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichning der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP, A1, 0572178 (GE PLASTICS JAPAN LIMITED), 1 Dezember 1993 (01.12.93), Seite 2, Zeile 1 - Zeile 17; Seite 2, Zeile 52 - Seite 3, Zeile 1; Seite 3, Zeile 35 - Zeile 47, Seite 3, Zeile 48 - Zeile 52, Seite 3, Zeile 53 - Seite 4, Zeile 4, Seite 4, Zeile 5 - Zeile 9	1-10
Y	EP, A2, 0345522 (BAYER AG), 13 Dezember 1989 (13.12.89), Seite 4, Zeile 54; Seite 6, Zeile 57 - Seite 7, Zeile 13, Anspruch 1	1-10

X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

l x i Siehe Anhang Patentfamilie.

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
- Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht ats besonders bedeutsam anzusenen tit alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeidedatum veröffentlicht worden ist
- "L"

 Veröffentlichung, die genighet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die die Veröffentlichungstatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beiegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- Veröffentlichung, die nich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beamspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden int
- Spätzer Veröffentlichung, die nach dem internationsten Anmeidedatum oder dem Prioritändatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeidung nicht kollidert, sondern nur zum Vermändnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Verdiffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allem aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tällgkeit beruhend betrachtet werden
 - Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenschar Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman nanetiegend ier
- Veröffentlichung, die Mitglied derzeiben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

9 Oktober 1996

31. 10. 96

Nahme und Postanschnft der Internationalen Recherchenbehörde Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 <u>(0)</u>

Bevollmächtigter Bediensteier

NL-2280 HV Rijswijk Tel. (= 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni. Fax: (= 31-70) 740-3016

BENGT CHRISTENSSON

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02551

	ung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Ni
A,P	EP, A1, 0708147 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.), 24 April 1996 (24.04.96), Seite 2, Zeile 54 - Seite 3, Zeile 4; Seite 3, Zeile 12 - Zeile 13; Seite 4, Zeile 46 - Zeile 54, Seite 6, Zeile 31 - Zeile 34, Seite 7, Zeile 53 -Zeile 58	1-10
	'	
	·	
	A/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören 05/09/96

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 96/02551

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		ed(er) der otfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A1-	0572178	01/12/93	JP-A- US-A-	5331373 5373039	14/12/93 13/12/94
EP-A2-	0345522	13/12/89	DE-A- JP-A- US-A-	3819081 2032154 5061745	07/12/89 01/02/90 29/10/91
EP-A1-	0708147	24/04/96	JP-A-	8120133	14/05/96

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentramilie) (Juli 1992)

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.